



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : G02B 1/04, G02C 7/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/05602 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Februar 2000 (03.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05258 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Juli 1999 (22.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 33 013.8 23. Juli 1998 (23.07.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): OPTIS-CHE WERKE G. RODENSTOCK [DE/DE]; Isartalstrasse 43, D-80469 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MANN, Claudia [DE/DE]; Volkartstrasse 21, D-80634 München (DE). MELZIG, Manfred [DE/DE]; Sommerstrasse 11, D-82234 Wessling (DE). WEIGAND, Udo [DE/DE]; Menzingerstrasse 21, D-80638 München (DE). (74) Anwalt: MÜLLER-BORE & PARTNER; Grafinger Strasse 2, D-81671 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: PHOTOCHROMIC PLASTIC OBJECT (54) Bezeichnung: PHOTOCHROMER KUNSTSTOFFGEGENSTAND (57) Abstract <p>The invention relates to photochromic plastic objects comprising a plastic material and at least two photochromic pyran derivatives introduced into said plastic material. Each pyran derivative has an aryl radical which is bonded with the carbon atom situated next to the pyran-oxygen atom and which is substituted with at least one group containing at least one nitrogen atom. The longest wave absorption maximum of the light-stimulated form of one pyran derivative is above 550 nm and the longest wave absorption maximum of the light-stimulated form of the other pyran derivative is below 550 nm. The shorter wave-absorbing pyran derivative is selected from 3[H]-naphtho[2,1-b]pyrans and the longer wave-absorbing pyran derivative is selected from indeno[2,1-f]-naphtho[1,2-b]pyrans or spiro-9-fluoreno[1,2-b]pyrans. The invention also relates to the use of the inventive photochromic plastic objects, which are characterised in particular by a long life, a good lightening speed, a lack of yellowing and a neutral colour effect. Stabilisers and similar need only be used in small quantities or not at all in the inventive plastic objects.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft photochrome Kunststoffgegenstände, die ein Kunststoffmaterial und darin eingebracht mindestens zwei photochrome Pyran-Derivate umfassen, die jeweils einen an dem zum Pyran-Sauerstoffatom benachbarten Kohlenstoffatom gebundenen Arylrest aufweisen, der mit mindestens einer, mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden Gruppe substituiert ist, wobei das längstwellige Absorptionsmaximum der lichtangeregten Form des einen Pyran-Derivats oberhalb von 550 nm und das längstwellige Absorptionsmaximum der lichtangeregten Form des anderen Pyran-Derivats unterhalb von 550 nm liegt und das kürzerwellig absorbierende Pyran-Derivat aus 3[H]-Naphtho[2,1-b]pyranen und das längerwellig absorbierende Pyran-Derivat aus Indeno[2,1-f]-naphtho[1,2-b]pyranen oder Spiro-9-fluoreno[1,2-b]pyranen ausgewählt sind, sowie deren Verwendung. Die photochromen Kunststoffgegenstände gemäß der vorliegenden Erfindung zeichnen sich insbesondere durch eine große Lebensdauer, eine gute Aufhellungsgeschwindigkeit, durch fehlendes Auftreten von Vergilbung sowie einen neutralen Farbeindruck aus, wobei auf den Einsatz von Stabilisatoren und dergleichen in den erfindungsgemäßen Kunststoffgegenständen ganz oder weitgehend verzichtet werden kann.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

"Photochromer Kunststoffgegenstand"

Beschreibung

Die Erfindung betrifft photochrome Kunststoffgegenstände, die eine spezifische Kombination von mindestens zwei jeweils mit einer Stickstoff enthaltenden Gruppe, insbesondere mit einer Aminogruppe bzw. einem Stickstoffheterozyklus substituierten Pyran-Derivaten enthalten und die sich insbesondere durch eine große Lebensdauer, eine gute Aufhellungsgeschwindigkeit, durch fehlendes Auftreten von Vergilbung sowie einen neutralen Farbeindruck auszeichnen, wobei auf den Einsatz von Stabilisatoren und dergleichen in den erfindungsgemäßen Kunststoffgegenständen ganz oder weitgehend verzichtet werden kann, sowie deren Verwendung.

10

Es sind verschiedene Farbstoffklassen bekannt, die bei Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlänge, insbesondere Sonnenstrahlen, reversibel ihre Farbe wechseln. Dies rührt daher, daß diese Farbstoffmoleküle durch Energiezufuhr in Form von Licht in einen angeregten farbigen Zustand übergehen, den sie bei Unterbrechung der Energiezufuhr wieder verlassen, wodurch sie in ihren farblosen oder zumindest kaum gefärbten Normalzustand zurückkehren. Diese photochromen Farbstoffe finden in jüngster Zeit zunehmend in Kunststoffprodukten vielseitige Verwendung.

15

Photochrome Kunststoffprodukte, insbesondere Brillengläser, sind seit Beginn der 60er Jahre im Handel erhältlich. Die ersten Gläser, die zunehmende Verbreitung fanden, waren beispielsweise Rodenstock Perfalit Colormatic® (Marke der Optischen Werke G. Rodenstock) oder Transitions® (Marke der Transitions Optical Inc.), die jeweils nur Spirooxazine als photochrome Farbstoffe enthielten. Anfang der 90er Jahre gelangten Produkte auf den Markt, wie Transitions® Plus (seit 1992), Transitions Eurobraun® (seit 1994) und Hoya Sunbrown® (seit 1994) der Fa. Hoya Lens Corporation oder Rodenstock Perfalit Colormatic® neu (seit 1995), die bereits Pyrane neben Spirooxazinen und/oder Fulgiden enthielten. Neuere

25

Produkte, wie Transitions® III, verwenden bevorzugt Pyrane, speziell Naphthopyrane und von diesen abgeleitete größere Ringsysteme.

- 5 In US 4,818,096 werden Zusammensetzungen beschrieben, die mindestens zwei photochrome Verbindungen enthalten, wobei die eine der mindestens zwei photochromen Verbindungen ein in der 2-Spiroposition mit einem Adamantylrest substituiertes Spirobenzo- bzw. Spironaphthopyran ist und die andere ein mit einer Stickstoff-enthaltenden Gruppe in der 2-Position des Pyranringes substituiertes Benzo- oder Naphthopyran ist. Diese Zusammensetzungen zeigen jedoch zum einen unzufriedenstellende Aufhellungsgeschwindigkeiten und zum anderen in Folge dessen, daß die Verbindungen in einem gewissen Anteil (ca. 10 bis 20 %) in der offenen Form vorliegen, eine für Anwendungszwecke störende Eigenfarbe.
- 10 In US 5,753,146 werden Zusammensetzungen beschrieben, die mindestens zwei photochrome Naphthopyran-Verbindungen, insbesondere 3[H]-Naphtho[2,1-b]- und 2[H]-Naphtho[1,2-b]pyrane, enthalten, wobei diese Naphthopyranverbindungen aber keine aminosubstituierten Arylgruppen aufweisen, die an das zum Sauerstoffatom des Pyranrings benachbarte Kohlenstoffatom gebunden sind. Mit Mischungen, wie sie in US 5,753,146 beschrieben sind, lassen sich relativ farbneutrale graue oder braune Gläser herstellen. Eines der Hauptprobleme derartiger Gläser ist jedoch die schnelle Alterung, die sich einerseits in nachlassender Eindunkelung, andererseits in einer Vergilbung bemerkbar macht.
- 15 Selbst in langen Versuchsreihen ermittelte Mischungen aus Antioxidantien, UV-Absorbern und gehinderten Aminen als Lichtstabilisatoren können das vorgenannte Problem hinsichtlich einer schnellen Alterung nur unzureichend abmildern. Dies zeigt sich auch in der erst jüngst veröffentlichten US 5,770,115, in der eine Zusammensetzung, umfassend (a) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Polyphenol-Antioxiationsmittels, (b) 5 bis 50 Gew.-% eines organischen UV-Absorbers und (c) 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines gehinderten Amin-Lichtstabilisators, bezogen auf die Gesamtstabilisatormenge, beschrieben ist, wobei das Gewichtsverhältnis von Naphthopyran zu Stabilisator 2,5:1 bis
- 20
- 25
- 30

1,5:1 beträgt. Auch die besten dieser Mischungen weisen noch mindestens eine Verdoppelung des ursprünglichen b^* -Wertes im a^* - b^* -Farbraum des CIELAB-Farbsystems und einen mindestens 20%igen Leistungsverlust im Verlauf des Alterungstests auf.

5

Darüberhinaus tritt bei einem Erwärmen hinsichtlich nahezu aller verwendeten Additive Migration auf, was bei der Entspiegelung von Brillengläsern zu Defekten, wie Schichtablösung, führen kann. Dies ist vor allem bei einer photochromen Oberflächenfärbung häufig der Fall.

10

Weitere Nachteile der im Stand der Technik verfügbaren Zusammensetzungen liegen darin, daß bei den Kunststoffgegenständen in Form von Gläsern durchweg kein neutraler Farbeindruck beobachtet wird, da die spektrale Absorption im Bereich 400 bis 650 nm keinen konstanten Wert zeigt. Darüberhinaus werden für entsprechende Anwendungszwecke in der Regel auch an die langwellige Absorption besondere Anforderungen gestellt. Bekannte Gläser zeigen bei extremer Eindunkelung aufgrund intensiver UV-Bestrahlung, z.B. beim (Gletscher-)Skifahren, die unangenehme Eigenschaft der Farbverfälschung. Dies rührt daher, daß das Auge bei dieser Eindunkelung sehr viel mehr Information aus dem Wellenlängenbereich von oberhalb 650 nm als aus dem Bereich unterhalb von 650 nm empfängt; beispielsweise erscheint Schnee deshalb rotstichig.

15

20

25

30

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, einen photochromen transparenten Kunststoffgegenstand bereitzustellen, der eine Kombination photochromer Farbstoffe enthalten soll, ohne die vorgenannten Nachteile, wie geringe Alterungsbeständigkeit, Eigenfarbe und unzufriedenstellende Aufhellungsgeschwindigkeit, zu zeigen. Darüberhinaus sollte auf den Einsatz von Stabilisatoren weitgehend verzichtet werden, um die vorstehend beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden. Die Kunststoffgegenstände sollten ferner einen möglichst neutralen Farbeindruck zeigen, insbesondere bei grauen Gläsern, d.h., die spektrale Absorption im Bereich 400 bis 650 nm sollte nahezu einen konstanten Wert annehmen. Des weiteren sollte der als ophthal-

mische Linse ausgebildete transparente, photochrome Kunststoffgegenstand im voll aufgehellten, nicht entspiegelten Zustand eine Transmission von mindestens etwa 80% zeigen.

- 5 Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen gelöst. Insbesondere wird ein photochromer Kunststoffgegenstand bereitgestellt, der ein Kunststoffmaterial und darin eingebracht mindestens zwei photochrome Pyran-Derivate umfaßt, die jeweils einen an dem zum Pyran-Sauerstoffatom benachbarten Kohlenstoffatom gebundenen Arylrest aufweisen, der
- 10 mit mindestens einer, mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden Gruppe substituiert ist, wobei das längstwellige Absorptionsmaximum der lichtangeregten Form des einen Pyran-Derivats oberhalb von 550 nm und das längstwellige Absorptionsmaximum der lichtangeregten Form des anderen Pyran-Derivats unterhalb von 550 nm liegt und das kürzerwellig absorbierende Pyran-Derivat
- 15 aus 3[H]-Naphtho[2,1-b]pyranen und das längerwellig absorbierende Pyran-Derivat aus Indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyranen oder Spiro-9-fluoreno[1,2-b]pyranen ausgewählt sind.

- Vorzugsweise unterscheiden sich die längstwelligen Absorptionsmaxima der
- 20 erfindungsgemäß verwendeten Pyran-Derivate um mehr als 50 nm, aber weniger als 150 nm voneinander.

- Die mindestens ein Stickstoffatom enthaltende Gruppe, die an den Arylrest gebunden ist, der kovalent an den zum Pyran-Sauerstoffatom benachbarten
- 25 Kohlenstoffatom der jeweiligen Pyran-Derivate geknüpft ist, ist vorzugsweise eine Aminogruppe oder ein mindestens ein Stickstoffatom enthaltender Heterozyklus (Stickstoffheterozyklus).

- Die Aminogruppe kann un-, mono- oder disubstituiert sein, wobei die Substituenten ausgewählt sein können aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxy, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₆)-Alkoxy-(C₁-C₆)-alkyl, Phenyl und Phenyl-(C₁-C₆)-alkyl, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein können. Der Stickstoffheterozyklus kann aromatisch oder nicht aromatisch sein.
- 30

Beispiele solcher Stickstoffheterozyklen schließen Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, Imidazolidin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Indol, Indazol, Chinolin, Isochinolin, Purin, Pyrimidin, Phenanthridin, Acridin, Phenazin, Carbazol, Thiazol, Oxazol, Morpholin, Thiomorpholin, Pyrrolidin, Pyrazolidin, Piperidin und Piperazin ein.

5 Vorzugsweise ist der Heterozyklus Thiomorpholin, Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin, Pyrazolidin, Imidazolidin und Piperidin.

Selbstverständlich kann dieser Heterozyklus sowohl un-, mono- als auch disubstituiert sein, wobei die Substituenten wiederum ausgewählt sein können aus

10 der Gruppe, bestehend aus Hydroxy, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₆)-Alkoxy-(C₁-C₆)-alkyl, Phenyl, Phenyl-(C₁-C₆)-alkyl und Halogen. Bei Anwesenheit von zwei Substituenten können diese selbstverständlich gleich oder verschieden sein.

15 Vorzugsweise ist die Aminogruppe bzw. der Stickstoffheterozyklus in der para-Stellung über den Stickstoff an den Arylrest der erfindungsgemäß verwendeten photochromen Pyran-Derivate gebunden.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist an das zum

20 Pyran-Sauerstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom der erfindungsgemäß verwendeten Pyran-Derivate ein weiterer aromatischer Rest gebunden, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem substituierten oder unsubstituierten Arylrest und einem substituierten oder unsubstituierten Heteroarylrest. Der Heteroarylrest kann dabei beispielsweise ein Furyl- oder Thienylrest sein und der

25 Arylrest kann beispielsweise ein Phenyl-, Naphthyl- oder Phenantrylrest sein. Die Substituenten dieser Aryl- bzw. Heteroarylreste können solche sein, wie vor- genannt für den ersten, kovalent an den zum Pyran-Sauerstoffatom benachbarten Kohlenstoffatom der jeweiligen Pyran-Derivate gebundenen Arylrest ange- führt. Der Arylrest kann insofern beispielsweise auch ein wie vorstehend de-

30 finierter Arylrest sein, der mit mindestens einer, mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden Gruppe substituiert ist.

Die spezifische Kombination der erfindungsgemäß verwendeten Pyran-Derivate

führt zu einem Kunststoffgegenstand, dessen spektrale Absorption im Bereich von 400 bis 650 nm einen nahezu konstanten Wert aufweist, d.h. einem Kunststoffgegenstand, der im eingedunkelten Zustand im Bereich von 400 bis 650 nm eine spektrale Absorption durchgehend von nicht unter 80% aufweist. Eine aus dem erfindungsgemäßen Kunststoffgegenstand gebildete, nicht entspiegelte, ophthalmische Linse zeigt infolge der spezifischen Kombination der erfindungsgemäß verwendeten Pyran-Derivate eine spektrale Transmission im voll eingedunkelten Zustand bei 23°C, gemessen nach prEN ISO 8980, von < 20%. Die Transmission einer voll aufgehellten, nicht entspiegelten, ophthalmischen Linse aus dem erfindungsgemäßen Kunststoffgegenstand beträgt 80% oder mehr.

Durch die spezifische Kombination der erfindungsgemäß verwendeten, mit einer Aminogruppe bzw. mit einem Stickstoffheterozyklus substituierten Pyran-Derivate können Kunststoffgegenstände bereitgestellt werden, die eine Absorption im eingedunkelten Zustand bei 700 nm von über 50%, bevorzugt über 55% und besonders bevorzugt über 60%, gemessen bei 23°C, zeigen.

Durch die spezifische Kombination der erfindungsgemäß verwendeten, mit einer Aminogruppe bzw. mit einem Stickstoffheterozyklus substituierten Pyran-Derivate können ferner Kunststoffgegenstände bereitgestellt werden, die sich dadurch auszeichnen, daß die Differenz der Absorption nach V_d gemäß prEN ISO 8980, gemessen bei 23°C und 40°C, nicht größer als 25%, bevorzugt nicht größer als 20% und besonders bevorzugt nicht größer als 15% ist.

Überraschenderweise kann durch die spezifische Kombination der erfindungsgemäßen Pyran-Derivate ein Kunststoffgegenstand bereitgestellt werden, dessen Absorptionskurve im voll eingedunkelten Zustand bei 23°C, gemessen nach prEN ISO 8980, sich dadurch auszeichnet, daß der maximale Absorptionsunterschied in dem Bereich, in dem die spektrale Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges für das Tagsehen (2°-Beobachter) mindestens 10% des Maximalwerts beträgt, geringer als 15%, besonders bevorzugt geringer als 10% ist.

Wie vorstehend ausgeführt ist das erfindungsgemäß verwendete, kürzerwellig

absorbierende Pyran-Derivat ein 3[H]-Naphtho[2,1-b]pyran. Beispielsweise können in den erfindungsgemäßen Kunststoffgegenständen die in DE 198 20 781 beschriebenen aminosubstituierten bzw. mit einem Stickstoffheterozyklus substituierten 3[H]-Naphtho[2,1-b]pyrane verwendet werden. Als bevorzugte

5 Beispiele der erfindungsgemäß verwendeten 3[H]-Naphtho[2,1-b]pyrane können 3-(4-Diphenylaminophenyl)-3-(2-fluorphenyl)-3H-naphtho[2,1-b]pyran, 3-(4-Dimethylaminophenyl)-3-(2-fluorphenyl)-3H-naphtho[2,1-b]pyran, 3-(2-Fluorphenyl)-3-[4-(N-morpholinyl)phenyl]-3H-naphtho[2,1-b]pyran, 3-(2-Fluorphenyl)-3-[4-(N-piperidiny)phenyl]-3H-naphtho[2,1-b]pyran,

10 3-(4-Dimethylaminophenyl)-6-(N-morpholinyl)-3-phenyl-3H-naphtho[2,1-b]pyran, 6-(N-Morpholinyl)-3-[4-(N-morpholinyl)phenyl]-3-phenyl-3H-naphtho[2,1-b]pyran, 6-(N-Morpholinyl)-3-phenyl-3-[4-(N-piperidiny)phenyl]-3H-naphtho[2,1-b]pyran und 6-(N-Morpholinyl)-3-phenyl-3-[4-(N-pyrrolidiny)phenyl]-3H-naphtho[2,1-b]pyran

15 angeführt werden.

Das erfindungsgemäß verwendete, längerwellig absorbierende Pyran-Derivat ist ein Indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyranderivat oder ein Spiro-9-fluoreno[1,2-b]pyranderivat, wobei selbstverständlich auch ein Gemisch davon eingesetzt werden kann. Diese längerwellig absorbierenden Pyran-Derivate können

20 dabei auch benzoannelliert sein. Beispielsweise können in den erfindungsgemäßen Kunststoffgegenständen die in WO 99/15518 beschriebenen aminosubstituierten bzw. mit einem Stickstoffheterozyklus substituierten Indeno[2,1-f]naphtho-[1,2-b]pyrane bzw. die in DE 199 02 771 beschriebenen

25 aminosubstituierten bzw. mit einem Stickstoffheterozyklus substituierten Spiro-9-fluoreno[1,2-b]pyrane verwendet werden. Als bevorzugte Beispiele hierfür können

3,13-Diphenyl-3-(4-diphenylaminophenyl)-13-hydroxy-6-methoxy-indeno[2,1-f]-naphtho[1,2-b]pyran,

30 13-(2,5-Dimethylphenyl)-3-(4-diphenylaminophenyl)-13-hydroxy-6-methoxy-3-phenyl-indeno[2,1-f]-naphtho[1,2-b]pyran, 13-(2,5-Dimethylphenyl)-3-(4-diphenylaminophenyl)-13-hydroxy-3-phenyl-indeno[2,1-f]-naphtho[1,2-b]pyran,

- Spiro-9-fluoren-13'-[3-(4-dimethylaminophenyl)-6-methoxy-3-phenyl-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran],
Spiro-9-fluoren-13'-[3-(4-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran],
5 Spiro-9-fluoren-13'-[3-(4-diphenylaminophenyl)-6-methoxy-3-phenyl-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran],
Spiro-9-fluoren-13'-[3-(4-diphenylaminophenyl)-3-phenyl-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran],
Spiro-9-fluoren-13'-{3-[4-(N-morpholinyl)phenyl]-6-methoxy-3-phenyl-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran},
10 Spiro-9-fluoren-13'-{3-[4-(N-morpholinyl)phenyl]-3-phenyl-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran},
Spiro-9-fluoren-13'-{6-methoxy-3-phenyl-3-[4-(N-piperidiny)phenyl]-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran} und
15 Spiro-9-fluoren-13'-{3-phenyl-3-[4-(N-piperidiny)phenyl]-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran} angeführt werden.

Es versteht sich von selbst, daß fakultativ weitere photochrome Farbstoffe, insbesondere weitere Pyran-Derivate, wie z.B. Naphthopyrane, neben den
20 zwingend erforderlichen beiden Pyran-Derivaten im erfindungsgemäßen Kunststoffgegenstand enthalten sein können. Hierdurch kann eine möglichst optimale Farbneutralität erreicht werden. Auch ist es möglich, Spezialeffekte gezielt einzustellen. Für die Eigenschaften der photochromen Leistung, wie die Eindunkelung, die Temperaturabhängigkeit der Eindunkelung, das Absorptionsverhalten jenseits von 650 nm und das Alterungsverhalten sind derartige zusätz-
25 liche Farbstoffe jedoch nicht notwendig. Ihr Einfluß auf die genannten Eigenschaften ist insgesamt eher gering.

Als Träger bzw. Matrix für die mindestens zwei photochromen Farbstoffen in
30 Form der vorstehend beschriebenen Pyran-Derivate enthält der Kunststoffgegenstand ein oder mehrere Kunststoffmaterialien. Die verwendeten Kunststoffmaterialien können die im Stand der Technik üblicherweise, insbesondere für ophthalmische Zwecke verwendbaren Kunststoffe sein. Beispielsweise kann das

Kunststoffmaterial aus Poly(C₁-C₁₂-alkyl)methacrylaten, Polyoxyalkylenmethacrylaten, Polyalkoxyphenolmethacrylaten, Celluloseacetat, Celluloseetriacetat, Celluloseacetatpropionat, Celluloseacetatbutyrat, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polycarbonaten, Polyestern, Polyurethanen, Polyethylenterephthalat, Polystyrol, Poly- α -methylstyrol, Polyvinylbutyrat, Copoly(styrolmethylmethacrylat), Copoly(styrolacrylnitril) und Polymeren aus Bestandteilen der Gruppe, bestehend aus Polyol(allylcarbonat)monomeren, polyfunktionalen Acrylat-, Methacrylat- oder Diethylenglykoldimethacrylatmonomeren, ethoxylierten Bisphenol-A-dimethacrylatmonomeren, Diisopropenylbenzolmonomeren, Ethylenglykolbismethacrylatmonomeren, Poly(ethylenglykol)bismethacrylatmonomeren, ethoxylierten Phenolmethacrylatmonomeren, alkoxylierten Polyalkoholacrylaten und Diallylidenpentaerythritmonomeren oder Gemischen davon, ausgewählt sein.

Die erfindungsgemäßen photochromen Kunststoffgegenstände zeichnen sich durch eine große Lebensdauer, gute Aufhellungsgeschwindigkeiten, fehlendes Auftreten von Vergilbung sowie einen neutralen Farbeindruck aus, wobei auf den Einsatz von Stabilisatoren und dergleichen in den erfindungsgemäßen Kunststoffgegenständen ganz oder weitgehend verzichtet werden kann. Die Kunststoffgegenstände erfüllen darüberhinaus in besonders vorteilhafter Weise die Anforderung, insbesondere im Falle grauer Gläser, einen möglichst neutralen Farbeindruck zu zeigen. Ein solcher neutraler Farbeindruck wird durch eine nahezu gleichmäßige Absorption im Bereich von 400 bis 650 nm hervorgerufen.

Figur 1 zeigt anhand eines typischen Ausführungsbeispiels die spektrale Absorption eines erfindungsgemäßen Kunststoffgegenstands mit der spezifischen Kombination zweier erfindungsgemäß verwendbarer photochromer Pyran-Derivate im eingedunkelten Zustand gegenüber der Absorption eines typischerweise im Stand der Technik verfügbaren Gegenstands, wie z.B. in US 5,753,146 beschrieben, der nicht die spezifische Kombination der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Pyran-Derivate, sondern zwei Naphthopyranverbindungen enthält, die keine aminosubstituierten Arylgruppen aufweisen. Wie der Figur 1 entnommen werden kann, weist die Absorptionskurve eines typischer-

weise im Stand der Technik verfügbaren Gegenstands, wie z.B. in US 5,753,146 beschrieben, in nachteiliger Weise im Bereich von 460 bis 500 nm eine deutliche Absenkung ("Delle"), die deutlich unter 80% absinkt, und eine Absorption bei 700 nm von lediglich 30% auf. Im Gegensatz dazu weist die Absorptionskurve des erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiels im Bereich von 400 bis 650 nm einen nahezu konstanten Wert von durchgehend über 80% und eine Absorption bei 700 nm von über 50% auf, wodurch zum einen ein neutraler Farbeindruck erreicht wird und zum anderen das Auftreten von Farbverfälschungen verhindert wird.

10

Der erfindungsgemäße photochrome Kunststoffgegenstand bietet vielseitige Verwendungsmöglichkeiten. Beispielsweise kann der erfindungsgemäße photochrome Kunststoffgegenstand als sogenanntes Allroundglas eingesetzt werden. Vorzugsweise findet der erfindungsgemäße photochrome Kunststoffgegenstand als optisches Element, beispielsweise als Linse für Brillengläser, Verwendung. Bisher bekannte Kunststofflinsen besitzen einen Brechungsindex, gemessen mit der Na-d-Linie, im Bereich von 1,49 bis 1,76. Durch die erfindungsgemäßen photochromen Kunststoffgegenstände sind vorzugsweise Linsen mit einem Brechungsindex im Bereich von 1,50 bis 1,60, gemessen mit der Na-d-Linie, erhältlich.

20

5

Ansprüche

- 10 1. Photochromer Kunststoffgegenstand, umfassend ein Kunststoffmaterial und
 darin eingebracht mindestens zwei photochrome Pyran-Derivate, die jeweils
 einen an dem zum Pyran-Sauerstoffatom benachbarten Kohlenstoffatom
 gebundenen Arylrest aufweisen, der mit mindestens einer, mindestens ein
15 Stickstoffatom enthaltenden Gruppe substituiert ist, wobei das längstwel-
 lige Absorptionsmaximum der lichtangeregten Form des einen Pyran-Deri-
 vats oberhalb von 550 nm und das längstwellige Absorptionsmaximum der
 lichtangeregten Form des anderen Pyran-Derivats unterhalb von 550 nm
 liegt und das kürzerwellig absorbierende Pyran-Derivat aus
20 3[H]-Naphtho[2,1-b]pyranen und das längerwellig absorbierende Pyran-
 Derivat aus Indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyranen oder Spiro-9-fluoreno-
 [1,2-b]pyranen ausgewählt sind.
2. Photochromer Kunststoffgegenstand nach Anspruch 1, wobei sich die
 längstwelligen Absorptionsmaxima der Pyran-Derivate um mehr als 50 nm,
25 aber weniger als 150 nm voneinander unterscheiden.
3. Photochromer Kunststoffgegenstand nach Anspruch 1 oder 2, wobei die
 mindestens ein Stickstoffatom enthaltende Gruppe eine un-, mono- oder
 disubstituierte Aminogruppe oder ein mindestens ein Stickstoffatom enthal-
30 tender Heterozyklus ist.
4. Photochromer Kunststoffgegenstand nach Anspruch 3, wobei der Hetero-
 zyklus aus Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, Imidazolidin, Pyridin, Pyrimidin, Pyra-
 zin, Indol, Indazol, Chinolin, Isochinolin, Purin, Pyrimidin, Phenanthridin,
35 Acridin, Phenazin, Carbazol, Thiazol, Oxazol, Morpholin, Thiomorpholin,

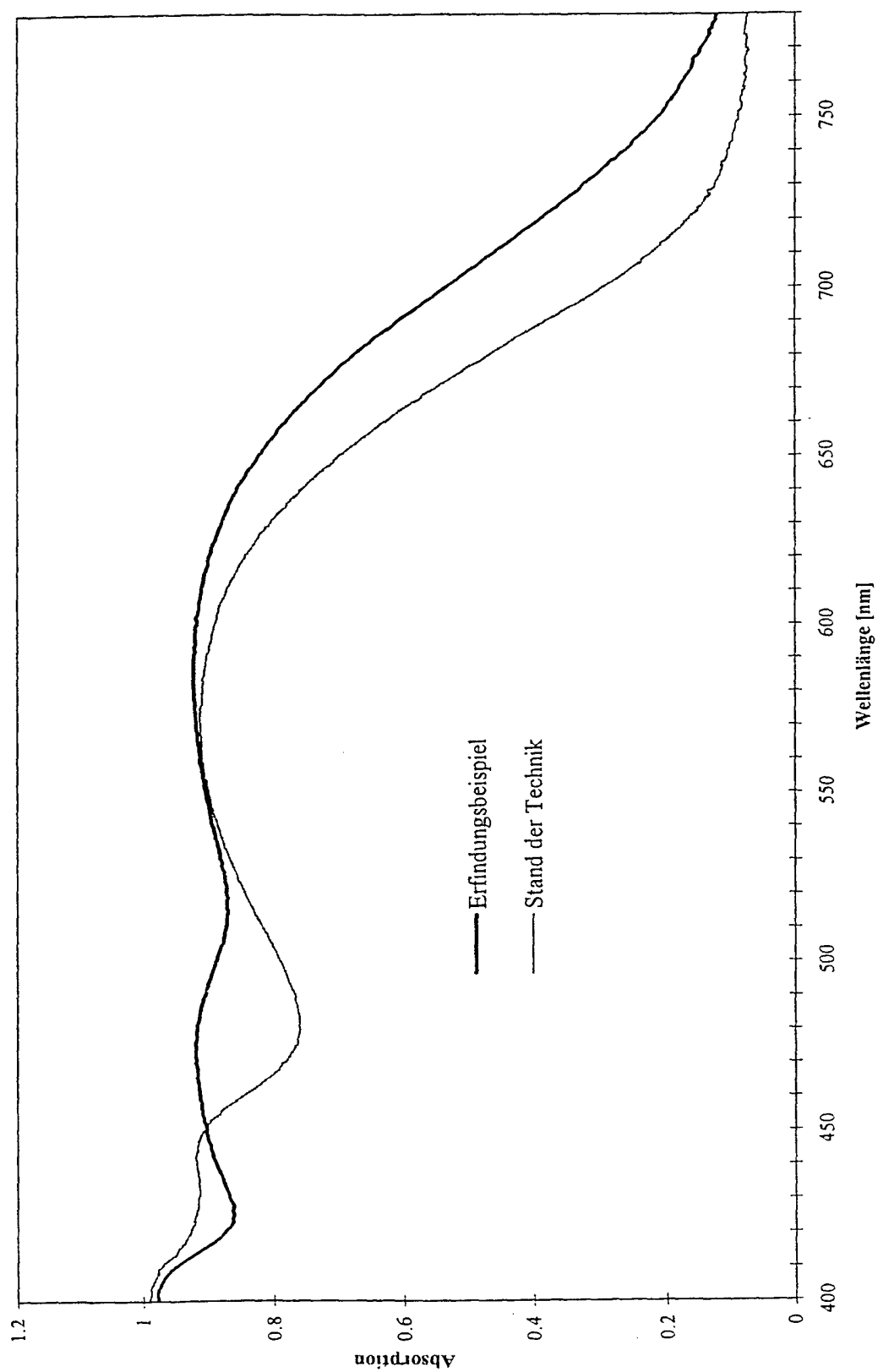
Pyrrolidin, Pyrazolidin, Piperidin oder Piperazin ausgewählt ist.

- 5 5. Photochromer Kunststoffgegenstand nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die mindestens ein Stickstoffatom enthaltende Gruppe in der para-Stellung über den Stickstoff an dem zum Pyran-Sauerstoffatom benachbarten Kohlenstoffatom gebundenen Arylrest der photochromen Pyran-Derivate gebunden ist.
- 10 6. Photochromer Kunststoffgegenstand nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei an das zum Pyran-Sauerstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom der Pyran-Derivate ein weiterer aromatischer Rest gebunden ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem substituierten oder unsubstituierten Arylrest und einem substituierten oder unsubstituierten Heteroarylrest.
- 15 7. Photochromer Kunststoffgegenstand nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Kunststoffmaterial aus Poly(C₁-C₁₂-alkyl)methacrylaten, Polyoxyalkylenmethacrylaten, Polyalkoxyphenolmethacrylaten, Celluloseacetat, Celluloseetriacetat, Celluloseacetatpropionat, Celluloseacetatbutyrat, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polycarbonaten, Polyestern, Polyurethanen, Polyethylenterephthalat, Polystyrol, Poly- α -methylstyrol, Polyvinylbutyrat, Copoly(styrol-methylmethacrylat), Copoly(styrolacrylnitril) und Polymeren aus Bestandteilen der Gruppe, bestehend aus Polyol(allylcarbonat)monomeren, polyfunktionalen Acrylat-, Methacrylat- oder Diethylenglykoldimethacrylatmonomeren, ethoxylierten Bisphenol-A-dimethacrylatmonomeren, Diisopropenylbenzolmonomeren, Ethylenglykolbismethacrylatmonomeren, Poly(ethylenglykol)bismethacrylatmonomeren, ethoxylierten Phenolmethacrylatmonomeren, alkoxylierten Polyalkoholacrylaten und Diallylidenpentaerythritmonomeren oder Gemischen davon, ausgewählt ist.
- 20 8. Photochromer Kunststoffgegenstand nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, der im eingedunkelten Zustand im Bereich von 400 bis
- 25
- 30

650 nm eine spektrale Absorption durchgehend von nicht unter 80% aufweist.

- 5 9. Photochromer Kunststoffgegenstand nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, der, ausgebildet als ophthalmische Linse, im nicht entspiegelten Zustand eine spektrale Transmission im voll eingedunkelten Zustand bei 23°C, gemessen nach prEN ISO 8980, von <20% zeigt.
- 10 10. Photochromer Kunststoffgegenstand nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, der, ausgebildet als ophthalmische Linse, im voll aufgehellten, nicht entspiegelten Zustand eine spektrale Transmission von 80% oder mehr aufweist.
- 15 11. Photochromer Kunststoffgegenstand nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, der eine Absorption im eingedunkelten Zustand bei 700 nm von über 50%, gemessen bei 23°C, zeigt.
- 20 12. Photochromer Kunststoffgegenstand nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Differenz der Absorption nach V_λ gemäß prEN ISO 8980, gemessen bei 23°C und 40°C, nicht größer als 25% ist.
- 25 13. Verwendung des photochromen Kunststoffgegenstands nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 als optisches Element.
14. Verwendung nach Anspruch 13, wobei das optische Element eine Linse ist.
- 30 15. Verwendung nach Anspruch 14, wobei die Linse einen Brechungsindex, gemessen mit der Na-d-Linie, im Bereich von 1,50 bis 1,60 aufweist.

FIG. 1 Vergleich der Absorptionen im sichtbaren Licht im eingedunkelten Zustand



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 99/05258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 : G02B1/04, G02C7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 : G02B, G02C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4818096 A (HELLER et al.) 04 April 1989 (04.04.89) claims (as mentioned in the description)	1, 3, 4, 13, 14
A	US 5753146 A (VAN GEMERT et al.) 19 May 1998 (19.05.98) claims 1, 2, 4, 11-15 (as mentioned in the description)	1, 7, 13, 14
A	US 5770115 A (MISURA, M. S.) 23 June 1998 (23.06.98) claims 1, 4, 6, 7, 9-11 (as mentioned in the description)	1, 7, 13, 14
A	US 5429774 A (KUMAR, A.) 04 July 1995 (04.07.95) claims 19-21, abstract -----	1, 7, 13, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 November 1999 (03.11.99)Date of mailing of the international search report
21 December 1999 (21.12.99)Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 99/05258

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

G02B1/04, G02C7/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK⁷

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

G02B, G02C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4818096 A (HELLER ET AL.) 04. April 1989, Patentansprüche (in der Beschreibung genannt).	1, 3, 4, 13, 14
A	US 5753146 A (VAN GEMERT ET AL.) 19. Mai 1998, Ansprüche 1, 2, 4, 11-15 (in der Beschreibung genannt).	1, 7, 13, 14
A	US 5770115 A (MISURA, M.S.) 23. Juni 1998, Ansprüche 1, 4, 6, 7, 9-11 (in der Beschreibung	1, 7, 13, 14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

03 November 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21 12 1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

HAUSWIRTH e.h.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05258

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
-----	---	--------------------

A	<p>genannt) . -- US 5429774 A (KUMAR, A.) 04. Juli 1995, Ansprüche 19-21, Zusammen- fassung. ----</p>	<p>1,7, 13,14</p>
---	---	----------------------------------

ANHANG

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

ANNEXE

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP 99/05258 SAE 245394

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der im obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentdokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visée ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
US A 4818096	04-04-1989	AT E 96436 AU A1 74416787 AU B2 598273 BR A 8703053 CA A1 1306643 CN A 87104827 DE C0 3787822 DE T2 3787822 EP A2 250193 EP A3 250193 EP B1 250193 GB A0 8614680 GB A0 8713930 GB A1 2193005 IN A 170758 JP A2 53047721 ZA A 8704317	15-11-1993 24-12-1987 21-06-1990 08-03-1988 25-08-1992 02-03-1988 02-12-1988 24-02-1994 23-12-1987 17-01-1990 27-10-1993 23-07-1986 22-07-1987 27-01-1998 16-05-1992 29-02-1988 24-02-1988
US A 5753146	19-05-1998	AU A1 25439797 AU B2 700102 CA AA 2248117 CN A 1216113 EP A1 890119 IL A0 120516 WO A1 9737254 ZA A 9702723	22-10-1997 24-12-1998 09-10-1997 05-05-1999 13-01-1996 13-07-1997 09-10-1997 28-09-1998
US A 5770115	23-06-1998	AU A1 26690797 AU B2 701934 EP A1 894275 WO A1 9740409	12-11-1997 11-02-1999 03-02-1999 30-10-1997
US A 5429774	04-07-1995	WO A1 9420869 US A 5411679 US A 5552091	15-09-1994 02-05-1995 03-09-1996